

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-120689

(43)Date of publication of application : 12.05.1998

(51)Int.Cl.

C07F 7/08
B01J 31/02
// C07B 61/00

(21)Application number : 08-274561

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 17.10.1996

(72)Inventor : ISHIKAWA JUNICHI
INOUE KOJI
IWATA KENJI
FUJIKAKE SHIRO
ITO MASAYOSHI

(54) PRODUCTION OF SILICON-BASED COMPOUND AND SILICON-BASED POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To simply produce a silicon-based compound and a silicon-based polymer comprising industrially useful silylacetylenes in high yield by reacting a specific silyl compound with an ethynyl compound in the presence of a metallic hydride compound catalyst.

SOLUTION: A silyl compound represented by formula I [(m) is a positive integer of ≤ 3 ; R is a 1-30C alkyl, alkenyl, alkynyl, a (substituted)phenyl or a (substituted)naphthyl] (e.g. phenylsilane) is reacted with an ethynyl compound represented by formula II [R1 is H, a 1-30C alkyl, alkenyl, alkynyl, a (substituted)phenyl or a (substituted)naphthyl] (e.g. phenylacetylene) in the presence of a metallic hydride (e.g. LiAlH_4) to afford the objective silicon-based compound composed of industrially useful silylacetylenes represented by formula III [(i) is a positive integer not larger than (m)].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-120689

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl.^a
 C 0 7 F 7/08
 B 0 1 J 31/02
 // C 0 7 B 61/00 3 0 0

F I

C 0 7 F 7/08

B 0 1 J 31/02

C 0 7 B 61/00

C

X

3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平8-274561

(22) 出願日 平成8年(1996)10月17日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 石川 淳一

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 井上 浩二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 岩田 健二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

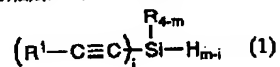
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケイ素系化合物およびケイ素系ポリマーの製造方法

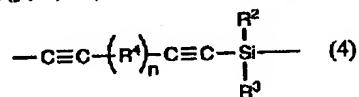
(57) 【要約】

【課題】 ケイ素系化合物およびケイ素系ポリマーの製造方法を提供する。

【解決手段】 シリル化合物とアセチレン化合物より金属水素化合物を触媒として一般式(1)



で表されるシリルアセチレン化合物および一般式(4)

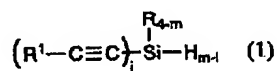


で表される繰り返し単位を有するケイ素系ポリマーを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $R_{4-m}-SiH_m$ 。(式中、 m は3以下の正の整数であり、 R は炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基でありハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。 m が1または2であるとき R は各々が同じでも異なってもよい。)で表されるシリル化合物と $R^1-C\equiv CH$ (式中、 R^1 は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。)で表されるエチニル化合物を金属水素化合物の存在下に反応させることを特徴とする一般式(1)(化1)

【化1】

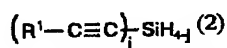


(式中、 m は3以下の正の整数であり、 R は炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基でありハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。 m が1または2であるとき R は各々が同じでも異なってもよい。 R^1 は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基でありハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。 i は m 以下の正の整数である。)で表されるシリルアセチレン化合物の製造方法。

【請求項2】 常圧で沸点が0℃以上である請求項1記載のシリル化合物およびエチニル化合物を用い、反応温度を反応圧力におけるシリル化合物とエチニル化合物の沸点以下とすることを特徴とする請求項1記載のシリルアセチレン化合物の製造方法。

【請求項3】 SiH_4 と $R^1-C\equiv CH$ (式中、 R^1 は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。)で表されるエチニル化合物をビス(2-メトキシエチル)エーテルおよび/または1,2-ビス(2-メトキシエチル)エタンを溶媒として金属水素化合物の存在下反応させることを特徴とする一般式(2)(化2)

【化2】

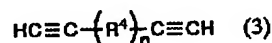


(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1から30のアル

キル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。 j は4以下の正の整数である。)で表されるシリルアセチレン類の製造方法。

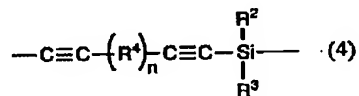
【請求項4】 $R^2-SiH_2-R^3$ (式中、 R^2 及び R^3 は互いに独立に、水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基であり、これらの基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。)で表されるヒドロシリル化合物と一般式(3)(化3)

【化3】



(式中、 R^4 は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員により炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、芳香族基と連結した基であり、これらの基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。 n は0または4以下の正の整数である。)で表されるジエチニル化合物を金属水素化合物の存在下に反応させることを特徴とする一般式(4)(化4)

【化4】



(式中、 R^2 及び R^3 は互いに独立に、水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基であり、 R^4 は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員により炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、芳香族基と連結した基であり、これらの基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。 n は0または4以下の正の整数である。)で表される繰り返し単位を含むアセチレン結合を有するケイ素系ポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリル化合物とアセチレン化合物より金属水素化合物を触媒として産業上有用なケイ素系化合物およびケイ素系ポリマーを製造する新規な方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、シリル化合物とアセチレン化合物よりアセチレン結合を有するケイ素系化合物またはケイ素系ポリマーを合成する方法としては、J. F. Harrodらの論文に記載されている塩化第一銅を触媒、アミン化合物を助触媒とする方法(Hua Qin Liu and John F. Harrod, Canadian Journal of Chemistry, Vol. 68, 1100-1105 (1990))、本発明者らが提案した塩基性金属酸化物触媒を使用する方法(例えば特開平5-345825、特願平4-240593)が知られている。しかし、J. F. Harrodらの方法では助触媒であるアミン化合物の除去が困難である。また塩基性金属酸化物触媒を使用する方法では、金属水素酸化物を高温で熱分解するなどの触媒活性化の手間が必要であった。また、本発明者らはテトラヒドロフランを溶媒としてLiAlH₄触媒によりSi_iH_iとエチニル化合物からシリルアセチレン類を合成している(特開平3-181488)がその収率はあまり高くなかった。

【0003】

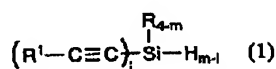
【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、金属水素酸化物を触媒とすることによりシリル化合物とエチニル化合物よりアセチレン結合を有するケイ素系化合物が、またヒドロシリル化合物とジエチニル化合物よりケイ素系ポリマーが簡便に得られることを見いだした。また、Si_iH_iとエチニル化合物より金属水素酸化物を合成する反応においてビス(2-メトキシエチル)エーテルまたは1, 2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタンを溶媒とすることによりシリルアセチレン類の収率が向上することを見出し、本発明に到達した。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、R_i-Si_iH_i。(式中、mは3以下の正の整数であり、Rは炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基でありハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。mが1または2であるときRは各々が同じでも異なってもよい。)で表されるシリル化合物とR¹-C≡CH(式中、R¹は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。)で表されるエチニル化合物を金属水素酸化物の存在下に反応させることを特徴とする一般式(1)(化5)

【0005】

【化5】



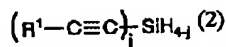
(式中、mは3以下の正の整数であり、Rは炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基でありハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。mが1または2であるときRは各々が同じでも異なってもよい。R¹は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基でありハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。iはm以下の正の整数である。)で表されるシリルアセチレン化合物の製造方法である。

【0006】また、本発明は常圧で沸点が0℃以上であるR_i-Si_iH_i。(式中、mは3以下の正の整数であり、Rは炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基でありハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。mが1または2であるときRは各々が同じでも異なってもよい。)で表されるシリル化合物およびR¹-C≡CH(式中、R¹は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。)で表されるエチニル化合物を用い、反応温度を反応圧力におけるシリル化合物とエチニル化合物の沸点以下とすることを特徴とする一般式(1)(式中、mは3以下の正の整数であり、Rは炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基でありハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。mが1または2であるときRは各々が同じでも異なってもよい。R¹は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基でありハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。iはm以下の正の整数である。)で表されるシリルアセチレン化合物の製造方法である。

【0007】また、本発明はSi_iH_iとR¹-C≡CH(式中、R¹は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。)で表されるエチニル化合物をビス(2-メトキシエチル)エーテルおよび/または1, 2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタンを溶媒として金属水素酸化物の存在下反応させることを特徴とする一般式(2)(化6)

50 【0008】

【化6】



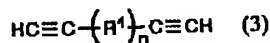
(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。 j は4以下の正の整数である。)で表されるシリルアセチレン類の製造方法である。

【0009】また、本発明は $R^2-SiH_2-R^3$ (式中、 R^2 及び R^3 は互いに独立に、水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基であり、これらの基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。)で表されるヒドロシリル化合物と一般式(3)

【化7】

【0010】

【化7】

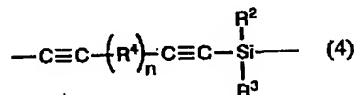


(式中、 R^1 は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員により炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、芳香族基と連結した基であり、これらの基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキ

*キシル基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。 n は0または4以下の正の整数である。)で表されるジエチニル化合物を金属水素化物の存在下に反応させることを特徴とする一般式(4) (化8)

【0011】

【化8】



10

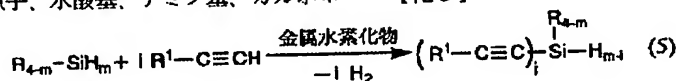
(式中、 R^2 及び R^3 は互いに独立に、水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基であり、 R^1 は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員により炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、芳香族基と連結した基であり、これらの基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基などの置換基を含んでいてもよい。 n は0または4以下の正の整数である。)で表される繰り返し単位を含むアセチレン結合を有するケイ素系ポリマーの製造方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法の特徴は、要約すると、反応式(5) (化9)

【0013】

【化9】



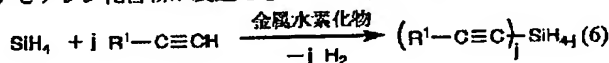
で表されるように、 $R_{4-m}-SiH_m$ で表されるシリル化合物と $R^1-C\equiv CH$ で表されるエチニル化合物を金属水素化物の存在下で脱水素反応させることにより、一般式(1)で表されるシリルアセチレン化合物が製造でき*

※ることにある。

【0014】また、反応式(6) (化10)

【0015】

【化10】



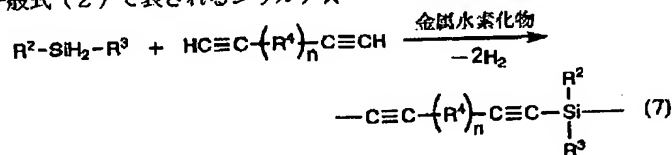
で表されるように、 SiH_4 と $R^1-C\equiv CH$ で表されるエチニル化合物を金属水素化物の存在下でビス(2-メトキシエチル)エーテルおよび/または1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタンを溶媒として脱水素反応させることにより、一般式(2)で表されるシリルア

★セチレン類が製造できることにある。

40 【0016】また、反応式(7) (化11)

【0017】

【化11】



で表されるように、 $R^2-SiH_2-R^3$ で表されるヒ

50 ロシリル化合物と一般式(3)で表されるジエチニル化

合物を金属水素化合物の存在下で反応させることにより一般式(4)で表される繰返し単位を含むアセチレン結合を有するケイ素系ポリマーが製造できることにある。

【0018】反応式(5)、反応式(6)、反応式

(7)で使用する金属水素化合物触媒としては金属水素化合物、複合金属水素化合物およびこれらの水素の一部がアルキル基、アリル基、アルコキシ基、シアノ基などで置き換わった化合物などが挙げられる。金属水素化合物としては、 LiH 、 NaH 、 KH などの1族典型元素水素化合物、 CaH_2 などの2族典型元素水素化合物、 BH_3 、 AlH_3 などの13族典型元素水素化合物などが挙げられる。また、複合金属水素化合物としては LiBH 、 NaBH_4 、 KBH_4 、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{BH}_4)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 、 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 、 LiAlH_4 、 NaAlH_4 、 $(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_4$ 、 $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NBH}_4$ などが挙げられる。また、水素の一部が他の置換基で置き換わった化合物としては、 $\text{LiBH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{LiBH}(\text{s}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 、 $\text{KBH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{NaBH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{NaBH}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{NaBH}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_2$ 、 NaBH_4CN 、 $(i-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$ 、 $(i-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$ 、 $\text{LiAlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{LiAlH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{LiAlH}(\text{OC}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2$ 、 $\text{LiAlH}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_2$ 、 $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{NaAlH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{SnH}(n-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 、 $\text{SnH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ などが挙げられる。これらの金属水素化合物は単独であるいは二種以上を混合して使用することができる。

【0019】 R^1-SiH_3 で表されるシリル化合物と $\text{R}^1-\text{C}\equiv\text{CH}$ で表されるエチニル化合物を金属水素化合物の存在下で脱水素反応させることにより、一般式

(1)で表されるシリルアセチレン化合物を製造する方法を説明する。原料の R^1-SiH_3 で表されるシリル化合物としては、具体的にはメチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、エチルシラン、ジエチルシラン、トリエチルシラン、フェニルシラン、ジフェニルシラン、トリフェニルシラン、ヘキシルシラン、ピニルシラン、アリルシラン、エチニルシラン、2-プロピニルシラン、ベンゾイルシラン、トリフルオロメチルシラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)シラン、4-シリルトルエン、4-シリルスチレン、4-シリル- α 、 α 、 α -トリフルオロトルエン、メトキシシラン、ジメトキシシラン、トリメトキシシラン、エトキシシラン、ジエトキシシラン、トリエトキシシランなどが挙げられる。

【0020】また、原料の $\text{R}^1-\text{C}\equiv\text{CH}$ で表されるエチニル化合物としては、具体的には、アセチレン、プロピン、1-ブチン、1-ヘキシン、ピニルアセチレン、ジアセチレン、フェニルアセチレン、エチニルシクロヘキサン、4-エチニルトルエン、4-エチニルアニリ

ン、3-エチニルアニリンなどが挙げられる。

【0021】本発明で得られる一般式(1)で表されるシリルアセチレン化合物としては、具体的にはメチルシリルアセチレン、ジメチルシリルアセチレン、トリメチルシリルアセチレン、エチルシリルアセチレン、ジエチルシリルアセチレン、トリエチルシリルアセチレン、フェニルシリルアセチレン、ジフェニルシリルアセチレン、トリフェニルシリルアセチレン、ヘキシルシリルアセチレン、ピニル(エチニル)シラン、アリル(エチニル)シラン、ジエチニルシラン、2-プロピニル(エチニル)シラン、ベンゾイル(エチニル)シラン、トリフルオロメチル(エチニル)シラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)(エチニル)シラン、4-(エチニルシリル)トルエン、4-(エチニルシリル)スチレン、4-(エチニルシリル)- α 、 α 、 α -トリフルオロトルエン、メトキシシリルアセチレン、ジメトキシシリルアセチレン、トリメトキシシリルアセチレン、エトキシシリルアセチレン、ジエトキシシリルアセチレン、トリエトキシシリルアセチレン、メチルシリル-1-プロピン、ジメチルシリル-1-プロピン、トリメチルシリル-1-プロピン、エチルシリル-1-プロピン、ジエチルシリル-1-プロピン、トリエチルシリル-1-プロピン、フェニルシリル-1-プロピン、ジフェニルシリル-1-プロピン、トリフェニルシリル-1-プロピン、ヘキシルシリル-1-プロピン、メチルシリル-1-ブチン、ジメチルシリル-1-ブチン、トリメチルシリル-1-ブチン、エチルシリル-1-ブチン、ジエチルシリル-1-ブチン、トリエチルシリル-1-ブチン、フェニルシリル-1-ブチン、ジフェニルシリル-1-ブチン、ヘキシルシリル-1-ブチン、メチルシリル-1-ヘキシン、ジメチルシリル-1-ヘキシン、トリメチルシリル-1-ヘキシン、エチルシリル-1-ヘキシン、ジエチルシリル-1-ヘキシン、トリエチルシリル-1-ヘキシン、フェニルシリル-1-ヘキシン、ジフェニルシリル-1-ヘキシン、トリフェニルシリル-1-ヘキシン、ヘキシルシリル-1-ヘキシン、メチルシリル-2-ブテン-1-イン、ジメチルシリル-2-ブテン-1-イン、トリメチルシリル-2-ブテン-1-イン、エチルシリル-2-ブテン-1-イン、ジエチルシリル-2-ブテン-1-イン、トリエチルシリル-2-ブテン-1-イン、フェニルシリル-2-ブテン-1-イン、ジフェニルシリル-2-ブテン-1-イン、トリフェニルシリル-2-ブテン-1-イン、ヘキシルシリル-2-ブテン-1-イン、メチルシリル-1,3-ブタジイン、ジメチルシリル-1,3-ブタジイン、トリメチルシリル-1,3-ブタジイン、エチルシリル-1,3-ブタジイン、ジエチルシリル-1,3-ブタジイン、トリエチルシリル-1,3-ブタジイン、フェニルシリル-1,3-ブタジイン、ジフェニルシリル-1,3-ブタジイ

ン、トリフェニルシリル-1,3-ブタジイン、ヘキシ
ルシリル-1,3-ブタジイン、メチルシリル(フェニ
ル)アセチレン、ビス(フェニルエチニル)メチルシラ
ン、トリ(フェニルエチニル)メチルシラン、ジメチル
シリル(フェニル)アセチレン、ビス(フェニルエチニ
ル)ジメチルシラン、トリメチルシリル(フェニル)ア
セチレン、エチルシリル(フェニル)アセチレン、ビス
(フェニルエチニル)エチルシラン、トリ(フェニルエ
チニル)エチルシラン、ジエチルシリル(フェニル)ア
セチレン、ビス(フェニルエチニル)ジエチルシラン、
トリエチルシリル(フェニル)アセチレン、フェニルシ
リル(フェニル)アセチレン、ビス(フェニルエチニ
ル)フェニルシラン、トリ(フェニルエチニル)フェニ
ルシラン、ジフェニルシリル(フェニル)アセチレン、
ビス(フェニルエチニル)ジフェニルシラン、トリフェ
ニルシリル(フェニル)アセチレン、ヘキシルシリル
(フェニル)アセチレン、ビス(フェニルエチニル)ヘ
キシルシラン、トリ(フェニルエチニル)ヘキシルシラ
ン、ビニル(フェニルエチニル)シラン、アリル(フェ
ニルエチニル)シラン、フェニルエチニル(エチニル)
シラン、2-プロピニル(フェニルエチニル)シラン、
ベンゾイル(フェニルエチニル)シラン、トリフルオロ
メチル(フェニルエチニル)シラン、(3,3,3-トリ
フルオロプロピル)(フェニルエチニル)シラン、4-
(フェニルエチニルシリル)トルエン、4-(フェニル
エチニルシリル)スチレン、4-(フェニルエチニルシ
リル)- α , α , α -トリフルオロトルエン、メトキシ
シリル(フェニル)アセチレン、ジメトキシシリル(フェ
ニル)アセチレン、トリメトキシシリル(フェニル)
アセチレン、エトキシシリル(フェニル)アセチレン、
ジエトキシシリル(フェニル)アセチレン、トリエトキ
シシリル(フェニル)アセチレン、メチルシリルエチニ
ルシクロヘキサン、ジメチルシリルエチニルシクロヘキ
サン、トリメチルシリルエチニルシクロヘキサン、フェ
ニルシリルエチニルシクロヘキサン、ジフェニルシリル
エチニルシクロヘキサン、トリフェニルシリルエチニル
シクロヘキサン、ヘキシルシリルエチニルシクロヘキサ
ン、4-(メチルシリルエチニル)トルエン、4-(ジ
メチルシリルエチニル)トルエン、4-(トリメチルシ
リルエチニル)トルエン、4-(フェニルシリルエチニ
ル)トルエン、4-(ジフェニルシリルエチニル)トル
エン、4-(トリフェニルシリルエチニル)トルエン、
4-(メチルシリルエチニル)アニリン、4-(ジメチ
ルシリルエチニル)アニリン、4-(トリメチルシリル
エチニル)アニリン、4-(フェニルシリルエチニル)
アニリン、ビス(4-アミノフェニルエチニル)(フェ
ニル)シラン、ビス(4-アミノフェニルエチニル)ジ
フェニルシラン、4-(ジフェニルシリルエチニル)ア
ニリン、4-(トリフェニルシリルエチニル)アニリ
ン、3-(メチルシリルエチニル)アニリン、3-(ジ

メチルシリルエチニル)アニリン、3-(トリメチルシ
リルエチニル)アニリン、3-(フェニルシリルエチニ
ル)アニリン、ビス(3-アミノフェニルエチニル)
(フェニル)シラン、3-(ジフェニルシリルエチニ
ル)アニリン、ビス(3-アミノフェニルエチニル)ジ
フェニルシラン、3-(トリフェニルシリルエチニル)
アニリンなどが挙げられる。

【0022】反応装置は原料を供給する部分、反応容器
内部の攪拌装置、反応容器の温度を制御する部分などか
らなる。本反応は、無溶媒もしくは溶媒中で反応させる
ことができる。容器内に原料の R^1-SiH_3 で表され
るシリル化合物と $R^1-C\equiv CH$ で表されるエチニル化
合物および触媒である金属水素化物、さらに必要に応じ
て溶媒を仕込む。これらの容器への仕込の順序は特に限
定するものではない。反応溶液を所定の温度に制御しつ
つ、攪拌しながら所定の時間反応させる。所定の反応時
間後、蒸留またはカラム分離などの方法により、反応液
より生成物を分離精製する。

【0023】原料の R^1-SiH_3 で表されるシリル化
合物と $R^1-C\equiv CH$ で表されるエチニル化合物の仕込
みの比率は特に限定するものではないが、好ましくはエ
チニル化合物100mmolに対し1mmolから100
00mmolである。触媒である金属水素化物は単独で
あるいは二種以上を混合して使用することができる。触
媒使用量は $R^1-C\equiv CH$ で表されるエチニル化合物1
00mmolに対し0.0001mmolから200m
molである。

【0024】原料の R^1-SiH_3 で表されるシリル化
合物または $R^1-C\equiv CH$ で表されるエチニル化合物が
気体の場合にはそのままあるいは高純度窒素、高純度ヘ
リウム、高純度アルゴンなどの不活性ガスと混合して使
用できる。原料のシリル化合物およびエチニル化合物が
ともに液体または固体の場合には反応容器内は高純度窒
素あるいは高純度ヘリウム、高純度アルゴンなどの不活
性ガスで置換することが望ましい。シリル化合物または
エチニル化合物の沸点が反応温度以下の場合には不活性ガ
スの圧入などにより反応圧力を1~250kg/cm²
Gに加圧し、原料の沸点を反応温度以上にすることが好
ましい。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレ
ン、エチルベンゼン、メシチレンのような芳香族系炭化
水素溶媒や、ジエチルエーテル、n-ブチルエーテル、
アニソール、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラ
ン、ジオキサン、ビス(2-メトキシエチル)エーテ
ル、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタンによ
うなエーテル系溶媒や、ジクロロメタン、クロロホルム
のような含ハロゲン溶媒や、N-メチルピロリドン、ジ
メチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのような有
機極性溶媒及びこれらの混合溶媒が使用できる。溶媒の
量は原料の $R^1-C\equiv CH$ で表されるエチニル化合物1
mmolに対して0.1~40mlが好ましい。また、

溶媒に含まれる水分が触媒の活性を低下させる場合があるので、溶媒は予め脱水乾燥したものをを用いるのが好ましい。

【0025】反応温度は0~200℃、より好ましくは20~150℃である。反応圧力は常圧、加圧のいずれでもかまわないが、原料が常圧で気体または反応温度が原料の常圧における沸点よりも高い場合には、耐圧の反応容器を用いて加圧(0~250kg/cm²・G)し、反応温度における原料の状態を液体にすることが望ましい。反応時間は反応温度などにより異なるが1~200時間が適切である。

【0026】生成物の精製は、反応液に何も処理を施さない状態で行ってもかまわないが、反応液を水中に分散させることにより触媒を分解分離した後で行うことが好ましい。触媒を分解分離する水は酸性、中性のいずれでもかまわないがHF、HCl、HBr、HI、H₂SO₄、HNO₃、H₂CO₃、H₃PO₄、HClO₂、H₂S、H₂SO₃、H₂S₂O₃などの無機酸またはHCOOH、CH₃COOH、C₆H₅COOH、蔞酸などの有機酸によりpH0~pH5の酸性状態であることが好ましい。水の量は触媒1mmolに対し0.4ml~400mlである。無溶媒または水に対する溶解度が5wt%以上の反応溶媒を使用した場合に分散させる前に脱水乾燥したベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素溶媒を原料のR¹-C≡CHで表されるエチニル化合物1mmolに対し0.1ml~40ml加えておくことが好ましい。

【0027】次に、SiH₄とR¹-C≡CHで表されるエチニル化合物を金属水素化物の存在下でビス(2-メトキシエチル)エーテルおよび/または1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタンを溶媒として脱水素反応させることにより、一般式(2)で表されるシリルアセチレン類を製造する方法について説明する。原料のR¹-C≡CHで表されるエチニル化合物としては、シリルアセチレン化合物の原料であるエチニル化合物が使用できる。

【0028】本発明で生成する一般式(2)で表されるシリルアセチレン類としては、具体的にはシリルアセチレン、ジエチニルシラン、1-シリル-1-プロピン、ビス(1-プロピニル)シラン、1-シリル-1-ブチン、ビス(1-ブチニル)シラン、トリ(1-ブチニル)シラン、1-シリル-1-ヘキシン、ビス(1-ヘキセニル)シラン、トリ(1-ヘキセニル)シラン、ビニルエチニルシラン、1-シリル-1,3-ブタジイン、フェニルエチニルシラン、ビス(フェニルエチニル)シラン、トリ(フェニルエチニル)シラン、テトラ(フェニルエチニル)シラン、シリルエチニルシクロヘキサン、4-シリルエチニルトルエン、ビス(4-トルイニルエチニル)シラン、4-シリルエチニルアニリン、ビス(4-アミノフェニルエチニル)シラン、3-

シリルエチニルアニリン、ビス(3-アミノフェニルエチニル)シランなどが挙げられる。

【0029】反応装置は耐圧の反応容器、原料を供給する部分、反応容器内部の攪拌装置、反応容器の温度を制御する部分などからなる。容器内に原料のSiH₄とR¹-C≡CHで表されるエチニル化合物および触媒である金属水素化物、さらに溶媒であるビス(2-メトキシエチル)エーテルおよび/または1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタンを仕込む。これらの容器への仕込の順序は特に限定するものではない。反応溶液を所定の温度に制御しつつ、攪拌しながら所定の時間反応させる。所定の反応時間後、未反応のSiH₄および生成した水素ガスを除去し、蒸留またはカラム分離などの方法により、反応液より生成物のシリルアセチレン類を精製する。精製方法としては減圧蒸留またはカラム分離などの方法が使用できる。

【0030】SiH₄はそのままあるいは高純度窒素、高純度ヘリウム、高純度アルゴンなどの不活性ガスと混合して使用できる。触媒の金属水素化物は単独であるいは二種以上を混合して使用することができる。触媒使用量は原料のエチニル化合物100mmolに対し0.001mmolから200mmolである。溶媒のビス(2-メトキシエチル)エーテルおよび/または1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタンの量は原料のエチニル化合物1mmolに対して0.1~20mlが好ましい。また、ビス(2-メトキシエチル)エーテルまたは1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタンに含まれる水分が触媒の活性を低下させる場合があるので、ビス(2-メトキシエチル)エーテルまたは1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタンは予め脱水乾燥したものをを用いるのが好ましい。

【0031】反応温度は0~200℃、より好ましくは20~150℃である。反応圧力は1~250kg/cm²・Gである。反応時間は反応温度、触媒使用量などにより異なるが1~200時間が適切である。

【0032】生成物の精製は、反応液に何も処理を施さない状態で行ってもかまわないが、反応液を水中に分散させることにより触媒を分解分離した後で行うことが好ましい。触媒を分解分離する水は酸性、中性のいずれでもかまわないがHF、HCl、HBr、HI、H₂SO₄、HNO₃、H₂CO₃、H₃PO₄、HClO₂、H₂S、H₂SO₃、H₂S₂O₃などの無機酸またはHCOOH、CH₃COOH、C₆H₅COOH、蔞酸などの有機酸によりpH0~pH5の酸性状態であることが好ましい。水の量は触媒1mmolに対し0.4ml~400mlである。反応液は分散させる前に脱水乾燥したベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素溶媒を原料のR¹-C≡CHで表されるエチニル化合物1mmolに対し0.1ml~40ml加えておくことが好ましい。

13

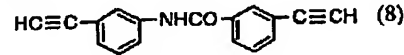
【0033】次に、 $R^2-SiH_2-R^3$ で表されるヒドロシリル化合物と一般式(3)で表されるジエチニル化合物を金属水素化物の存在下で反応させることにより一般式(4)で表される繰返し単位を含むアセチレン結合を有するケイ素系ポリマーを製造する方法について説明する。本発明における $R^2-SiH_2-R^3$ で表されるヒドロシリル化合物としてはメチルシラン、ジメチルシラン、エチルシラン、ジエチルシラン、フェニルシラン、ジフェニルシラン、ヘキシルシラン、ビニルシラン、アリルシラン、エチニルシラン、1-シリル-2-プロピン、ベンゾイルシラン、トリフルオロメチルシラン、1-シリル-3,3,3-トリフルオロプロパン、4-シリルトルエン、4-シリルスチレン、4-シリルエチルトルエン、4-シリル- α , α , α -トリフルオロトルエン、メトキシシラン、ジメトキシシランシラン、エトキシシラン、ジエトキシシランなどが挙げられる。

【0034】本発明で使用する一般式(3)で表されるジエチニル化合物としては、具体的にはジアセチレン、*m*-ジエチニルベンゼン、*p*-ジエチニルベンゼン、*o*-ジエチニルベンゼン、3,5-ジエチニルトルエン、2,7-ジエチニルナフタレン、5,10-ジエチニルアントラセン、4,4'-ジエチニルビフェニル、ビス(4-エチニルフェニル)メタン、2,2-ビス(*p*-エチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(*p*-エチニル

フェニル)トリフルオロプロパン、ビス(4-エチニルフェニル)エーテル、2,2-ビス(*p*-エチニルフェニル)スルホン、2,6-ジエチニルピリジン、2,5-ジエチニルチオフェン、化学式(8)(化12)

【0035】

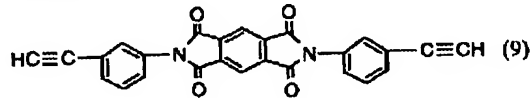
【化12】



、化学式(9)(化13)

10 【0036】

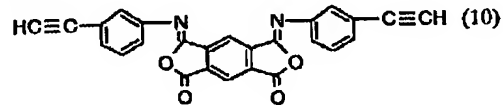
【化13】



、化学式(10)(化14)

【0037】

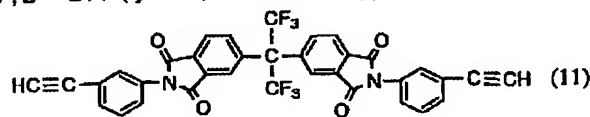
【化14】



、化学式(11)(化15)

【0038】

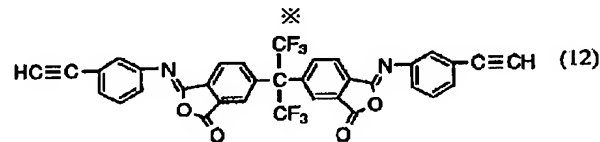
【化15】



、化学式(12)(化16)

【0039】

※【化16】

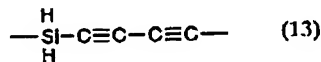


である。

【0040】本発明で得られるアセチレン結合を有するケイ素系ポリマーは、具体的には繰返し単位が化学式(13)(化17)

【0041】

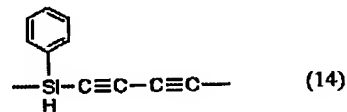
【化17】



、化学式(14)(化18)

【0042】

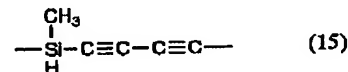
【化18】



、化学式(15)(化19)

【0043】

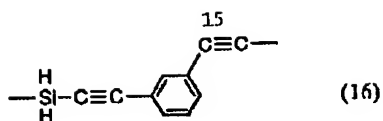
【化19】



、シリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン(化学式(18))(化20)

【0044】

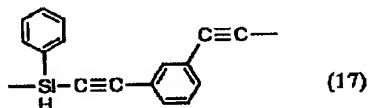
50 【化20】



、シリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン、
シリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、フ
ェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニ
レン (化学式 (17)) (化21)

【0045】

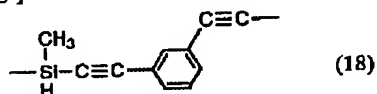
【化21】



、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチ
ニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,2-フェニ
レンエチニレン、メチルシリレンエチニレン-1,3-フ
ェニレンエチニレン (化学式 (18)) (化22)

【0046】

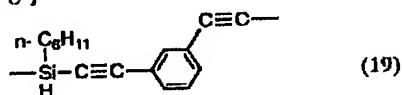
【化22】



、ジフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエ
チニレン、メチルシリレンエチニレン-1,4-フェニ
レンエチニレン、メチルシリレンエチニレン-1,2-フ
ェニレンエチニレン、化学式 (19) (化23)

【0047】

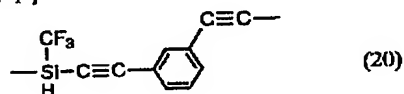
【化23】



、ジメチルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチ
ニレン、化学式 (20) (化24)

【0048】

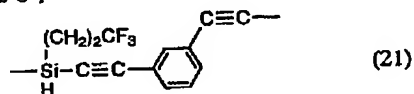
【化24】



、化学式 (21) (化25)

【0049】

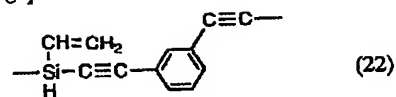
【化25】



、化学式 (22) (化26)

【0050】

【化26】

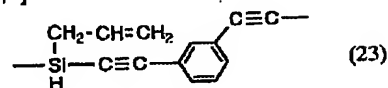


、化学式 (23) (化27)

【0051】

【化27】

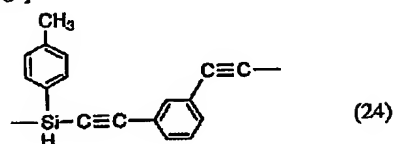
10



、化学式 (24) (化28)

【0052】

【化28】

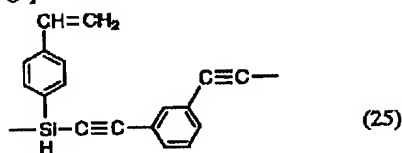


20

、化学式 (25) (化29)

【0053】

【化29】

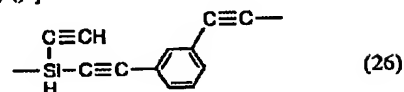


30

、化学式 (26) (化30)

【0054】

【化30】

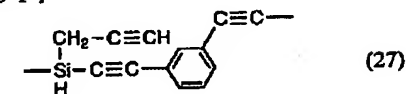


、化学式 (27) (化31)

【0055】

40

【化31】



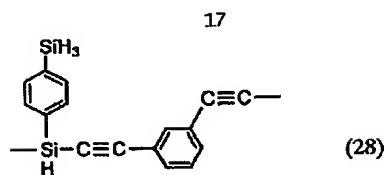
、化学式 (28) (化32)

【0056】

【化32】

(10)

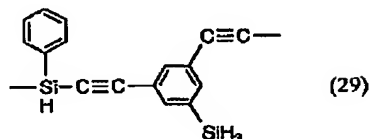
特開平10-120689



、化学式(29)(化33)

[0057]

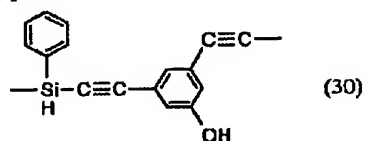
[化33]



、化学式(30)(化34)

[0058]

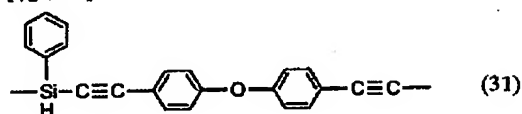
[化34]



、化学式(31)(化35)

[0059]

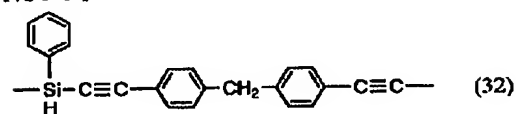
[化35]



、化学式(32)(化36)

[0060]

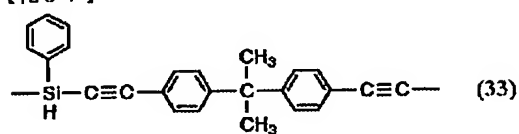
[化36]



、化学式(33)(化37)

[0061]

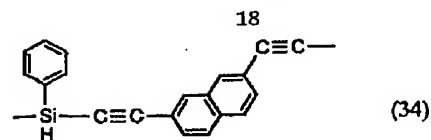
[化37]



、化学式(34)(化38)

[0062]

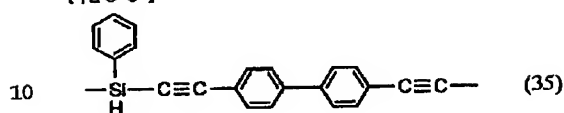
[化38]



、化学式(35)(化39)

[0063]

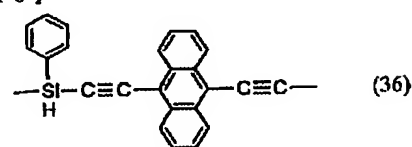
[化39]



、化学式(36)(化40)

[0064]

[化40]

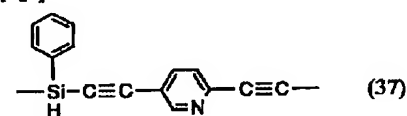


20

、化学式(37)(化41)

[0065]

[化41]

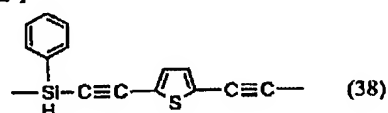


、化学式(38)(化42)

[0066]

30

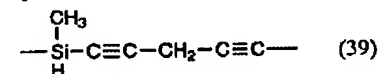
[化42]



、化学式(39)(化43)

[0067]

[化43]

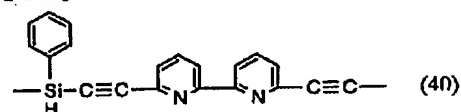


40

、化学式(40)(化44)

[0068]

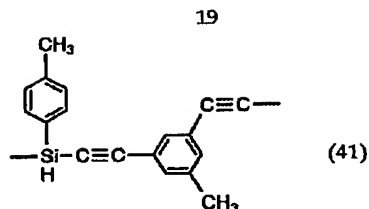
[化44]



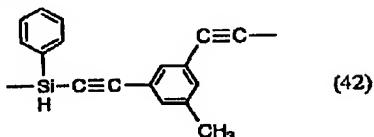
、化学式(41)(化45)

[0069]

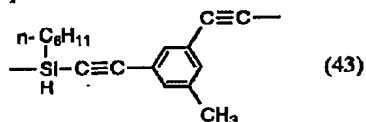
50 [化45]



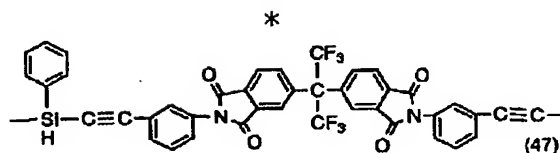
、化学式(42)(化46)
【0070】
【化46】



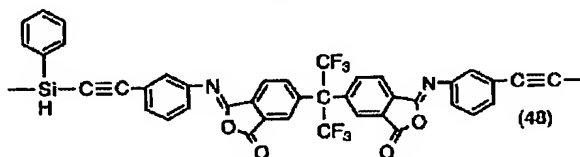
、化学式(43)(化47)
【0071】
【化47】



、化学式(44)(化48)
【0072】
【化48】

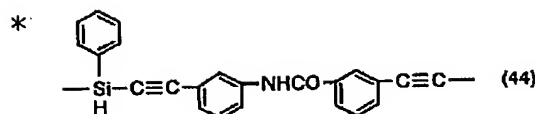


、化学式(48)(化52)
【0076】

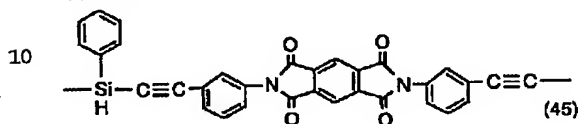


などである。

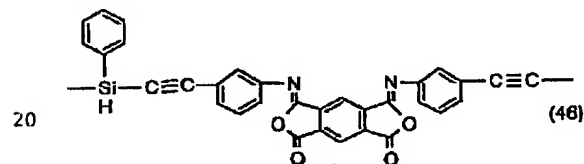
【0077】反応装置は原料を供給する部分、反応容器内部の攪拌装置、反応容器の温度を制御する部分などからなる。本反応は、無溶媒もしくは溶媒中で反応させることができる。容器内に原料の $R^1-SiH_2-R^2$ で表されるヒドロシリル化合物と一般式(3)で表されるジエチル化合物および触媒である金属水素化物、さらに必要に応じて溶媒を仕込む。これらの容器への仕込の順序は特に限定するものではない。反応溶液を所定の温度に制御しつつ、攪拌しながら所定の時間反応させる。所定の反応時間後、蒸留による原料および溶媒の除去、カ



、化学式(45)(化49)
【0073】
【化49】



、化学式(46)(化50)
【0074】
【化50】



、化学式(47)(化51)
【0075】
【化51】

※【化52】

※

40 ラム分離もしくはポリマーの貧溶媒中に反応液を分散させるなどの方法により、反応液よりポリマーを分離精製する。

【0078】原料の $R^1-SiH_2-R^2$ で表されるヒドロシリル化合物と一般式(3)で表されるジエチル化合物の比率は特に限定するものではないが好ましくはジエチル化合物100mmolに対し10mmolから1000mmolである。触媒である金属水素化物は単独であるいは二種以上を混合して使用することができる。触媒使用量はジエチル化合物100mmolに対し0.0001mmolから200mmolである。

50

【0079】原料の $R^1-SiH_2-R^2$ で表されるヒドロシリル化合物または一般式(3)で表されるジエチニル化合物が気体の場合にはそのままあるいは高純度窒素、高純度ヘリウム、高純度アルゴンなどの不活性ガスと混合して使用できる。原料のヒドロシリル化合物およびジエチニル化合物がともに液体または固体の場合には反応容器内は高純度窒素あるいは高純度ヘリウム、高純度アルゴンなどの不活性ガスで置換することが望ましい。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレンのような芳香族炭化水素系溶媒や、ジエチルエーテル、*n*-ブチルエーテル、アニソール、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタンのようなエーテル系溶媒や、ジクロロメタン、クロロホルムのような含ハロゲン溶媒や、*N*-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのような有機極性溶媒及びこれらの混合溶媒が使用できる。溶媒の量は原料のジエチニル化合物1mmolに対して0.1~40mlが好ましい。また、溶媒に含まれる水分が触媒の活性を低下させる場合があるので、溶媒は予め脱水乾燥したものをを用いるのが好ましい。

【0080】反応温度は0~200℃、より好ましくは20~150℃である。反応圧力は常圧、加圧のいずれでもかまわないが、原料が気体または反応温度が原料や溶媒の沸点よりも高い場合には耐圧の反応容器を用いて加圧(0~250kg/cm²・G)反応を行うことが望ましい。反応時間は反応温度などにより異なるが1~200時間が適切である。

【0081】生成物の精製は、反応液に何も処理を施さない状態で行ってもかまわないが、反応液を水中に分散させることにより触媒を分解分離した後で行うことが好ましい。触媒を分解分離する水は酸性、中性のいずれでもかまわないがHF、HCl、HBr、HI、H₂SO₄、HNO₃、H₂CO₃、H₃PO₄、HClO₄、H₂S、H₂SO₃、H₂S₂O₃などの無機酸またはHCOOH、CH₃COOH、C₆H₅COOH、尿酸などの有機酸によりpH0~pH5の酸性状態であることが好ましい。水の量は触媒1mmolに対し0.4ml~400mlである。無溶媒または水に対する溶解度が5wt%以上の反応溶媒を使用した場合は分散させる前に脱水乾燥したベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒を原料の一般式(3)で表されるジエチニル化合物1mmolに対し0.1ml~40ml加えておくことが好ましい。

【0082】ポリマーを析出分離する場合に使用できる貧溶媒にはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素やメタノール、エタノール、プロパノールなどの脂肪族アルコールが挙げられる。貧溶媒の使用量は原料のジエチニル化合物1mmolに対して

0.1~200ml、より好ましくは1~50mlである。

【0083】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例によって説明する。

実施例1

100mlのガラス製容器の内部に磁気攪拌子を設置し、容器内を高純度窒素ガスで置換した。続いて容器内に原料のフェニルシラン5.7g(53mmol)、フェニルアセチレン5.4g(53mmol)、溶媒のビス(2-メトキシエチル)エーテル10ml、触媒のLiAlH₄ 0.103g(2.7mmol)を仕込み、120℃で20時間攪拌を行った。反応後、反応液をGC(ガスクロマトグラフィー)で分析した。生成物としてフェニルエチニル(フェニル)シラン(収率42%)およびビス(フェニルエチニル)(フェニル)シラン(収率9%)が得られた。また、反応率はフェニルシラン53%、フェニルアセチレン56%であった。この結果より、金属水素化物触媒により簡便にシリルアセチレン化合物が製造できることが示された。

【0084】実施例2

反応容器に70mlの耐圧性密封容器を用い、その他の条件は実施例1と同一にして反応を行った。結果を表1に示す。

【0085】実施例3

溶媒にテトラヒドロフラン10mlを用い、その他の条件は実施例2と同一にして反応を行った。結果を表1に示す。

【0086】実施例4

30 反応温度を80℃とし、その他の条件は実施例3と同一にして反応を行った。結果を表1に示す。

【0087】実施例5

触媒としてNaAlH₄ 0.136g(2.5mmol)を用い、その他の条件は実施例1と同一にして反応を行った。結果を表1に示す。

【0088】実施例6

触媒としてLiBH₄ 0.068g(3.0mmol)、その他の条件は実施例1と同一にして反応を行った。結果を表1に示す。

40 【0089】比較例1

70mlの耐圧ステンレス容器に1-ヘキシン1.64g(20mmol)、溶媒のテトラヒドロフラン5ml、触媒のLiAlH₄ 0.038g(1mmol)および原料のSiH₄ガス30kg/cm²・G(80mmol)を圧入し、120℃で20時間攪拌を行った。反応後、未反応SiH₄を除去し、反応液をGCで分析した。生成物として1-シリル-1-ヘキシン4.8mmol(収率24%)、ビス(1-ヘキシニル)シラン1.4mmol(収率7%)が得られた。

50 【0090】実施例7

溶媒としてビス(2-メトキシエチル)エーテル5mlを用い、その他の条件は比較例1と同一にして反応を行った。GCで分析した結果、生成物として1-シリル-1-ヘキシシラン6.2mmol(収率31%)、ビス(1-ヘキシニル)シラン2.2mmol(収率11%)が得られた。実施例7と比較例1の結果の比較より本発明の優位性は明かである。

【0091】実施例8

70mlの耐圧ステンレス容器内にフェニルシラン5.8g(53mmol)、m-ジエチニルベンゼン6.7g(53mmol)、溶媒としてテトラヒドロフラン10ml、触媒としてLiAlH₄ 0.100g(2.6mmol)を密封し、120℃で20時間攪拌を行った。反応液をGCで分析したところフェニルシランの反応率は76%、m-ジエチニルベンゼンの反応率は92%であった。反応液に脱水トルエン20mlを加え、1規定塩酸水溶液20ml中に分散させた。有機相を1規定塩酸水溶液5mlで洗浄後、純水5mlずつで水相のpHが6になるまで洗浄した。CaSO₄により脱水を行った後、5mmHgで52時間真空乾燥をおこなった。8.4gのポリマーを得た(収率67%)。GPC(ゲルパーミゼーションクロマトグラフィー)によるポリスチレン換算重量平均分子量は約2600であった。さらに分取用GPCカラムを用いて分子量で3600から1600の成分を分取しNMR、IR測定を行った。図1、図2、図3にポリマーの¹H、¹³C、²⁹Si-NMRスペクトル、図4にIRスペクトルを示す。

*

*【0092】¹H-NMR(ppm, CDCl₃) 3.1(C≡C-H), 4.7(SiH₂), 5.1(SiH), 7.3~7.9(Ph-H)。

¹³C-NMR(ppm, CDCl₃) 78.1(-C≡CH), 82.4(-C≡CH), 6.5(Si-C≡C-), 107.2(Si-C≡C-), 122.7(Ph), 128.3~135.9(Ph)。

²⁹Si-NMR(ppm, CDCl₃) -59.8(-SiH₂-Ph), -63.5(>SiH-P h), -69.4(>Si<)。

IR (cm⁻¹) 433, 476, 492, 602, 696, 736, 796, 844, 948, 1114, 1166, 1264, 1429, 1474, 1591, 2155, 3067, 3290。

【0093】NMR、IRスペクトルからこのポリマーは特開平5-345825の実施例1で合成したポリマーと同じポリ(フェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン)であることは明かである。この結果より、金属水素化物触媒により簡便にアセチレン結合を有するケイ素系ポリマーが合成できることが示された。

【0094】実施例9

溶媒にビス(2-メトキシエチル)エーテル10mlを用い、その他の条件は実施例8と同一にして反応を行った。結果を表2に示す。

【0095】実施例10

反応容器として100mlのガラス製容器を用い、その他の条件は実施例9と同一にして常圧で反応をおこなった。結果を表2に示す。

【0096】

【表1】

表1

| 実施例 | 触媒 (mmol) | 溶媒 | 反応条件 | 反応率(%) | | 生成物収率 ³⁾ (%) | | |
|-----|---------------------------|---------|--------------------------|-------------|--------------|-------------------------|---------------------|-----|
| | | | | フェニル シラン | フェニル エチレン | PESI ¹⁾ | BPESI ²⁾ | その他 |
| 1 | LiAlH ₄ 2.7 | diglyme | 常圧 120℃ | 53 | 56 | 42 | 9 | 2 |
| 2 | LiAlH ₄ 2.7 | diglyme | 密封 ⁴⁾ 120℃ | 38 | 66 | 28 | 4 | 7 |
| 3 | LiAlH ₄ 2.6 | THF | 密封 ⁴⁾ 120℃ | 54 | 81 | 18 | 1 | 15 |
| 4 | LiAlH ₄ 2.6 | THF | 密封 ⁴⁾ 80℃ | 31 | 38 | 20 | 2 | 5 |
| 5 | NaAlH ₄ 2.5 | diglyme | 常圧 120℃ | 44 | 45 | 31 | 5 | 1 |
| 6 | LiBH ₄ 3.0 | diglyme | 常圧 120℃ | 44 | 67 | 18 | 0.5 | 11 |

* 仕込み量: フェニルシラン: 53mmol, フェニルエチレン: 53mmol

1) PESI: フェニルエチニル(フェニル)シラン, 2) BPESI: ビス(フェニルエチニル)(フェニル)シラン

3) 生成物収率: フェニルシランに対する値、4) ステンレス容器に密封して反応

【0097】

【表2】

25

表2

| 実施例 | 触媒 (mmol) | 溶媒 | 反応条件 | 反応率(%) | | 生成ポリマー | |
|-----|---------------------------|---------|--------------------------|------------|--------------|--------|----------------------|
| | | | | フェニル ジゾ | ジエチル ベンゼン | Mw | 収率 ¹⁾ (%) |
| 8 | LiAlH ₄ 2.6 | THF | 常圧 120℃ | 76 | 92 | 2602 | 67 |
| 9 | LiAlH ₄ 2.6 | diglyme | 密封 ²⁾ 120℃ | 45 | 70 | 1147 | 47 |
| 10 | LiAlH ₄ 2.0 | diglyme | 密封 ²⁾ 120℃ | 51 | 52 | 682 | 46 |

* 仕込み量：フェニルジゾ53mmol, フェニルセチレン53mmol

1) フェニルジゾとm-ジエチルベンゼンの合計重量に対するポリマー重量

2) ステンレス容器に密封して反応

【0098】

【発明の効果】金属水素化物を触媒とすることにより、シリル化合物とエチニル化合物からシリルアセチレン化合物を、ヒドロシリル化合物とジエチニル化合物よりケイ素系ポリマーを簡単に製造することができた。また、溶媒にビス(2-メトキシエチル)エーテルまたは1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタンを選択することにより、SiH₄とエチニル化合物から金属水素化物触媒によりシリルアセチレン類を高収率で製造することができた。

* 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例8で合成されたポリマーの¹H-NMRスペクトルである。

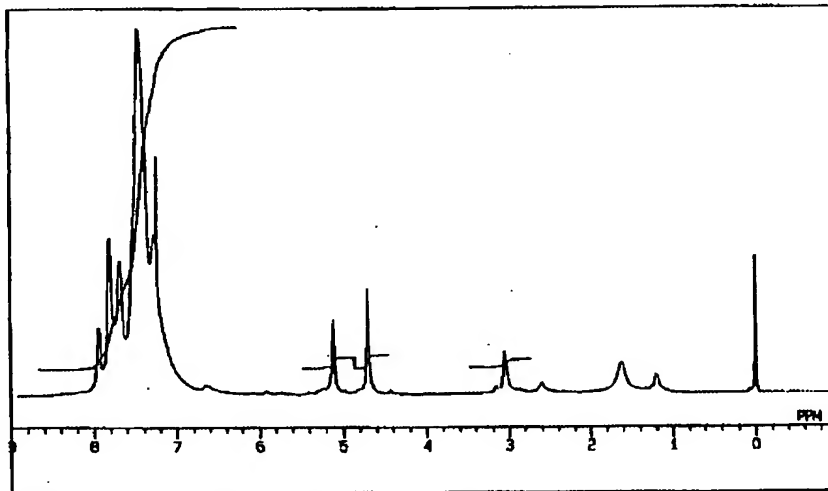
【図2】実施例8で合成されたポリマーの¹³C-NMRスペクトルである。

【図3】実施例8で合成されたポリマーの²⁹Si-NMRスペクトルである。

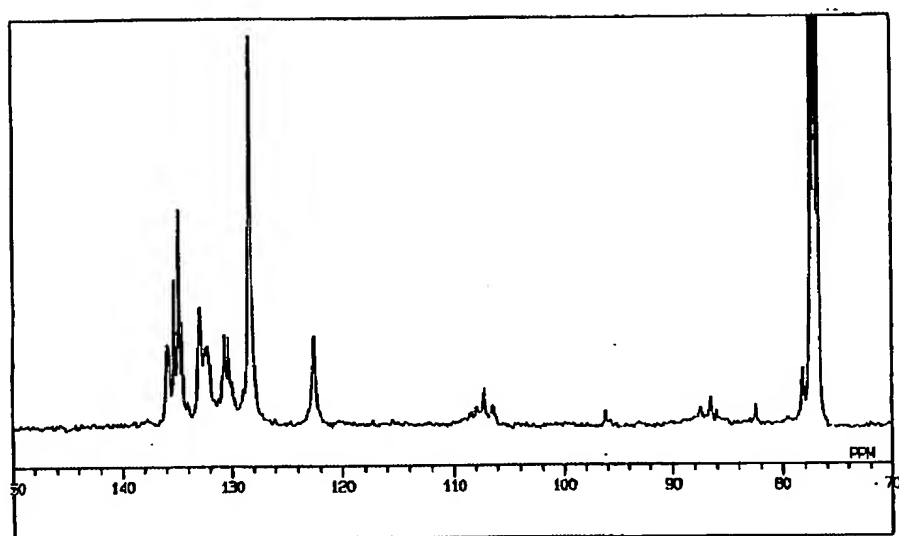
20 【図4】実施例8で合成されたポリマーのIRスペクトルである。

*

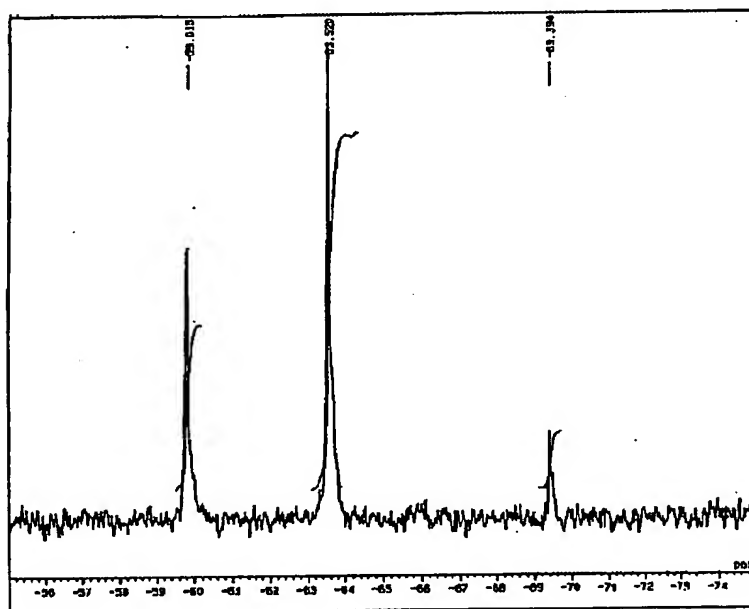
【図1】



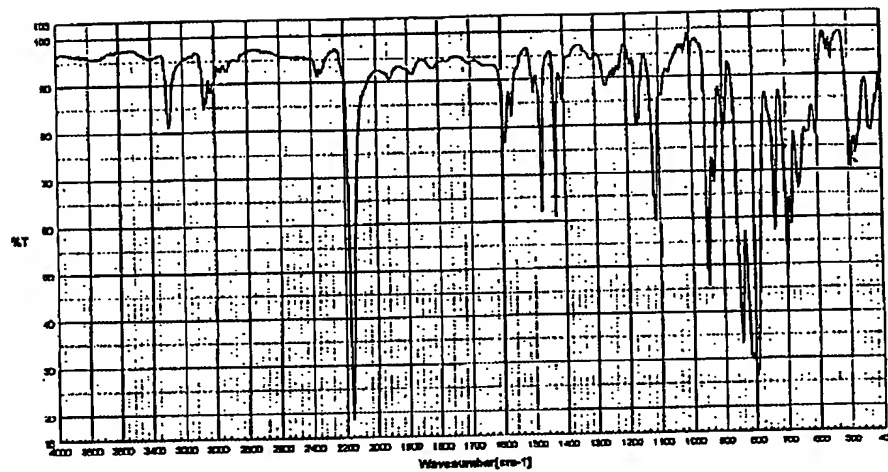
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 藤掛 史朗
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 伊藤 正義
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内